

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-001558

(43)Date of publication of application : 07.01.1992

(51)Int.Cl.

G01N 21/27

(21)Application number : 02-261771

(71)Applicant : TANPO NORIHITO  
FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1990

(72)Inventor : TANPO NORIHITO  
MATSUI YOSHIHIKO  
ODOO TOKIO  
ZAITSU YASUSHI  
HIRAOKA MUTSUHISA  
HOSHIKAWA HIROSHI  
ITO HARUO

(30)Priority

Priority number : 02 43064

Priority date : 23.02.1990

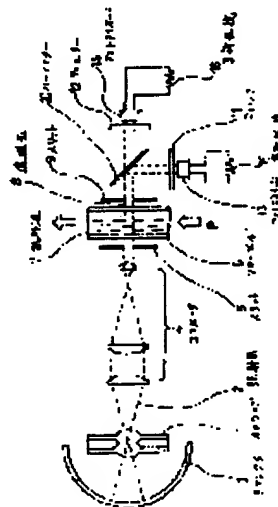
Priority country : JP

## (54) METHOD AND DEVICE FOR DETECTING FLOCCULATION PROCESS OF PLURAL COMPONENTS CONTAINED IN LIQUID

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To know the flocculation process of the plural components in liquid by irradiating a liquid to be measured with light rays of 2 wavelengths which are aligned in optical axes, subjecting the transmitted light rays to photoelectric conversion and obtaining the intensity of the transmitted light rays, the average value of absorbances, a standard deviation, coefft. of variation, and the coefft. of correlation between the intensities of the transmitted light rays.

**CONSTITUTION:** Light 2 of an Xe lamp 1 is condensed by a reflecting mirror 3 and is projected via a collimator 4 and a slit 5 to the sample liquid 7 flowing in a flow cell 6. The transmitted light 8 is bisected via a slit 9 and a half mirror 10 and the split light rays are made incident on photodiodes 13, 14 via interference filters 11, 12 varying in the transmission wavelength band. Voltage signals are then obtd. from both ends of resistors 15, 16. Prescribed computation is executed by using these signals, by which the intensity of the transmitted light rays, the average value of the absorbances, the standard deviation, the coefft. of variation, and the coefft. of correlation between the intensities of the transmitted light rays are obtd. The flocculation process of the plural components in the sample liquid is known therefrom.



LEGAL STATUS

訂正有り

⑩特許出願公開

⑨日本国特許庁(JP)

## ⑨公開特許公報(A) 平4-1558

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

G 01 N 21/27

識別記号

B

庁内整理番号

7529-2J

④公開 平成4年(1992)1月7日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

④発明の名称 液体中に含まれる複数成分の凝集過程を検出する方法とその装置

④特 願 平2-261771

④出 願 平2(1990)9月29日

優先権主張 ②平2(1990)2月23日③日本(JP)④特願 平2-43064

④発 明 者 丹 保 憲 仁 北海道札幌市北区屯田二条4丁目10-33

④発 明 者 松 井 佳 彦 北海道札幌市東区北十六条東13丁目 ヒュース北16A201号

④発 明 者 大 戸 時 喜 雄 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

④出 願 人 丹 保 憲 仁 北海道札幌市北区屯田二条4丁目10-33

④出 願 人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

④代 理 人 弁理士 山口 巖

最終頁に続く

## 明 細 書

1. 発明の名称 液体中に含まれる複数成分の凝集過程を検出する方法とその装置

## 2. 特許請求の範囲

1) 複数成分を含む被測定液の流れに二つ以上の異なる波長の光を光軸を一致させて照射し、それぞれの前記波長について前記被測定液の流れを透過する光を光電変換手段を用いて電気信号に変え、前記各波長の透過光強度、吸光度の平均値、標準偏差、変動係数および透過光強度間の相関係数を出力させることを特徴とする液体中に含まれる複数成分の凝集過程を検出する方法。

2) 請求項1記載の方法を実施するに当たり、被測定液中の懸濁性成分のみ吸収する波長の吸光度の平均値 $\overline{E_1}$ 、標準偏差 $E_{s1}$ 、前記被測定液中の懸濁性成分と溶解性成分との双方を吸収する波長の吸光度の平均値 $\overline{E_2}$ 、標準偏差 $E_{s2}$ 、およびこれら二つの波長の吸光度の時系列的な相関係数 $r_{12}$ から、懸濁質に吸着することなく被測定液中に均一に存在する成分(未凝集溶解性成分)の吸光度

$E'_2$ を①式により計算することとを特徴とする液体中に含まれる複数成分の凝集過程を検出する方法。

$$E'_2 = \overline{E_2} - \frac{\overline{E_1}}{r_{12}} \cdot \frac{E_{s1}}{E_{s2}} \quad (1)$$

3) 互いに異なる複数の波長を含む光を発する光源、この光源から出射する前記光を伝達し被測定液に照射する光学的手段、前記被測定液が流れるフローセル、このフローセルと前記被測定液を透過した光を前記照射光光軸上で受光し所定の複数の波長に分光して光電変換部に伝達する光学的手段、前記光電変換部から出力される前記複数の波長のそれぞれの透過光強度に対応する電気信号により前記各透過光強度毎に平均値、標準偏差、変動係数、前記透過光強度間の相関係数、およびこれらにより計算される未凝集溶解性成分の吸光度を演算し出力する電気回路手段とを備えたことを特徴とする液体中に含まれる複数成分の凝集過程を検出する装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は浄水処理などの際に、原水中に含まれる懸濁質または溶解性有機物など複数の被測定成分に凝集剤を添加した後の凝集過程の検出方法およびその装置に関する。

(従来の技術)

従来、懸濁液体中の懸濁物質の濃度を計測する手段として、一般に次のものが知られている。

(1)よく知られている濁度計の代表的なものは、試料液の光透過率を測定し、Lambert-Beerの式(1)に従って懸濁物質の濃度を求めるものである。

$$- \ln T = KC$$

T: 光透過率 (I/I<sub>0</sub>)

但し、Iは透過光強度、I<sub>0</sub>は照射

光強度

K: 懸濁物質の種類と照射光断面積およ

び照射光路長によって決まる定数

C: 懸濁物質濃度 (濃度)

(2)液体中の懸濁物質の個数濃度を計測する手段としては、レーザーの微粒子による散乱光検出を原理とするパーティクルカウンターのほかに、レ

ザ光強度、光透過率などであって、懸濁液に凝集剤を添加して懸濁物質を凝集させる過程では次のような問題がある。以下に前記の(1)~(4)に対応するこれらの問題点を述べる。

(1)凝集に伴って懸濁質の個数濃度は低下するが同時に粒径は大きくなり、濃度に対してこれら二つのパラメータは相殺するように変化する。そのため、濁度計からは凝集過程の直接的な情報を得ることは困難であり、実際には凝集沈殿後の濃度を計測してプロセス条件の良否を判断している。したがって、その結果が出るまでに時間を要し、速やかなフィードバック制御は不可能である。

(2)パーティクルカウンターでは、基本的にビームまたはピンホールを透過する懸濁質粒子は1個でなければならないが、凝集沈殿過程で扱う殆どの懸濁液の濃度は高く、その条件を満たすことができないために、特殊操作が必要となる。また、得られる情報は懸濁粒子濃度および粒径分布であり、凝集剤と被測定成分間の集現に関する情報を得ることはできない。

レーザーやLEDのビームを微粒子が通過することによって生ずる透過光強度の減少を、パルスとしてカウントする光透過法に基づくパーティクルカウンター、ピンホールを粒子が通過することによって生ずる電気伝導度の変化をカウントするコーンターカウンターなどが知られている。

(3)濁度計の一種で、透過光強度のDC成分とAC成分を分離して、照射光内を粒子が通過する際の透過光強度のゆらぎをRMS値(自乗平均値)として出力するものもあり、単成分の被測定粒子については平均粒径が計算できることが、J. Gregoryにより雑誌 J.C.I.S. 105(2), 1985, p.357-371 に記載されている。

(4)フミン質に代表される溶解性有機物(生物代謝有機物)の濃度指標としては、紫外光(254nm)の吸光度が用いられ、分光光度計によって測定することができる。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、以上の手段により得られる情報は懸濁液中の平均的な懸濁物質濃度や粒径分布、

(3)濁度変動計測では、統計的なゆらぎ量を計測するため高濃度の懸濁物質をそのまま使うことはできるが、やはり凝集体に関しては何ら情報は得られない。

(4)溶解性の成分の凝集の進行は前述の方式では評価することができない。分光光度計による測定も濃度変化を示すのみであり、凝集過程の挙動は計測できない。

本発明は上述の点に鑑みてなされたものであり、その目的は浄水処理などにおける複数の成分からなる懸濁物質や溶解性有機物の凝集過程を速やかに計測することが可能な方法と装置を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上記の課題を解決するために、本発明は互いに異なる複数の波長を含む光を発する光源、この光源から出射する光を伝達し被測定液に照射する光学的手段、被測定液が流れるフローセル、このフローセルと被測定液を透過した光を照射光光軸上で受光し所定の複数の波長に分光して光電変換部

に伝達する光学的手段、光電変換部から出力される複数の波長のそれぞれの透過光強度に対応する電気信号を演算し出力する電気回路手段とを備えた検出装置により、複数成分を含む被測定液の流れに対して二つ以上の異なる波長の光を照射して、それぞれの波長について透過光強度、吸光度の平均値、標準偏差、変動係数および透過光強度間の相関係数を出力させる。また、被測定液中の溶解性成分のみ吸収する波長の吸光度の平均値  $\bar{E}_1$ 、標準偏差  $E_{s1}$ 、前記被測定液中の懸濁性成分と溶解性成分との双方を吸収する波長の吸光度の平均値  $\bar{E}_2$ 、標準偏差  $E_{s2}$ 、およびこれら二つの波長の吸光度の時系列的な相関係数  $r_{12}$  から、懸濁質に吸収することなく被測定液中に均一に存在する成分（未懸集溶解性成分）の吸光度  $E'_1$  を式により計算し、出力するものである。

$$E'_1 = \bar{E}_2 - \frac{\bar{E}_1}{r_{12}} \cdot \frac{E_{s2}}{E_{s1}} \quad (1)$$

（作用）

本発明では、複数の懸集成分を含む試料液の流れ

って、未懸集溶解性成分の吸光度を算出することができ、懸集過程の前後で比較することにより、懸集による溶解性成分の除去率を計算することができる。

（実施例）

以下本発明を実施例に基づき説明する。

本発明の方法は試料液の流れに光を照射し、試料液各成分の主吸収波長の透過光信号の間の相関係数を実時間で計測することによって、懸集過程の進行状況を把握するものであり、はじめに2波長の場合を例として本発明の原理を説明する。

二つの異なる波長  $\lambda_1, \lambda_2$  の2種類の懸濁成分 A, B の吸収係数を  $(\alpha_1, \beta_1), (\alpha_2, \beta_2)$  とすると、それぞれの波長での吸光度  $E_1, E_2$  は次のように表わされる。

$$E_1 = \alpha_1 (C_A + C_{A1}) + \beta_1 (C_B + C_{B1}) \quad (2)$$

$$E_2 = \alpha_2 (C_A + C_{A1}) + \beta_2 (C_B + C_{B1}) \quad (3)$$

但し、 $C_A$  : 単独で存在する成分 A の濃度

$C_{A1}$  : 懸集体中の成分 A の濃度

$C_B$  : 単独で存在する成分 B の濃度

れに光を照射して、測定対象とするそれぞれの懸集成分に、特有もしくは支配的な吸収や散乱を生じさせる波長について、同時に透過光量を測定する。それぞれの波長における透過光量は平均化信号（DC成分）と変動信号（AC成分）に弁別され、DC成分からは吸光度が求められ、測定対象である各成分のそれぞれの波長における吸収係数が既知であれば、連立方程式により容易に各成分の濃度を計算することができる。AC成分は、懸集反応によって生ずる各成分の透過光路内における空間的局在化に起因するものである。本発明は多波長について同時にこれらの測定を行なうことにより、複数の成分の懸集による濃度変化および懸集体の大きさをモニターできるようにしてあり、上述のようにAC成分は懸集体の光路内通過に基づくものであるから、異なる2成分間で懸集が起きていれば、それぞれのAC成分の変動は同期する。本発明はこの点に着目して異なる2波長のAC信号間で相関係数を出力することにより、各成分間の懸集過程の指標を得る。また式によ

$C_{B1}$  : 懸集体中の成分 B の濃度

ところで、吸光度のゆらぎ（偏差） $E_{s1}, E_{s2}$  は、懸集に伴うそれぞれの成分の濃度の局在に起因していることから、次のように表わすことができる。

$$\widetilde{E}_1 = \alpha_1 (\widetilde{C}_A + \widetilde{C}_{A1}) + \beta_1 (\widetilde{C}_B + \widetilde{C}_{B1}) \quad (4)$$

$$\widetilde{E}_2 = \alpha_2 (\widetilde{C}_A + \widetilde{C}_{A1}) + \beta_2 (\widetilde{C}_B + \widetilde{C}_{B1}) \quad (5)$$

ここで  $\sim$  は偏差を表わす（以下同様）

したがって分散（偏差自乗平均） $\overline{E}_1^2, \overline{E}_2^2$  ( $\sim$  は平均値を表わす、以下同様) は、成分 A, B が互に独立であり、 $C_{A1}$  と  $C_{B1}$  が互いに従属で相関係数が1であることを考慮すると、

$$\begin{aligned} \overline{E}_1^2 &= \alpha_1^2 (\overline{C}_A^2 + \overline{C}_{A1}^2) + \beta_1^2 (\overline{C}_B^2 + \overline{C}_{B1}^2) \\ &\quad + 2\alpha_1\beta_1 \sqrt{\overline{C}_{A1} \cdot \overline{C}_{B1}} \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overline{E}_2^2 &= \alpha_2^2 (\overline{C}_A^2 + \overline{C}_{A1}^2) + \beta_2^2 (\overline{C}_B^2 + \overline{C}_{B1}^2) \\ &\quad + 2\alpha_2\beta_2 \sqrt{\overline{C}_{A1} \cdot \overline{C}_{B1}} \quad (7) \end{aligned}$$

となる。

また  $E_1$  と  $E_2$  の相関係数  $\rho$  は、

$$\rho = \overline{\widetilde{E}_1 \cdot \widetilde{E}_2} / \sqrt{\overline{\widetilde{E}_1^2} \cdot \overline{\widetilde{E}_2^2}} \quad \text{---(10)}$$

で表わされ、 $\widetilde{E}_1$  と  $\widetilde{E}_2$  の共分散  $\overline{\widetilde{E}_1 \cdot \widetilde{E}_2}$  は次式で与えられる。

$$\overline{\widetilde{E}_1 \cdot \widetilde{E}_2} = \alpha_1 \alpha_2 (\overline{\widetilde{C}_A} + \overline{\widetilde{C}_B}) + \beta_1 \beta_2 (\overline{\widetilde{C}_A} + \overline{\widetilde{C}_B})$$

$$+ (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1) \sqrt{\overline{\widetilde{C}_A} \cdot \overline{\widetilde{C}_B}} \quad \text{---(11)}$$

ここで、透過光の光電変換出力を  $V$ 、懸濁質を含まない清浄水の光電変換出力を  $\bar{V}$ 。とすると、

$$E = I_0 (V / V) \quad \text{---(10)}$$

$$\bar{E} = I_0 (V_0 / \bar{V}) \quad \text{---(11)}$$

と表わすことができるから、

$$\begin{aligned} \widetilde{E} &= E - \bar{E} \\ &= I_0 (V / V) \\ &= I_0 (\bar{V} / (\bar{V} + \widetilde{V})) \\ &= I_0 (1 + \widetilde{V} / \bar{V}) \\ &= \bar{V} + \widetilde{V} \quad \text{---(12)} \end{aligned}$$

となり、

$$\overline{\widetilde{E}^2} = \overline{\widetilde{V}^2} / \bar{V}^2$$

$$= \overline{\widetilde{V}_1 \cdot \widetilde{V}_2} / (\bar{V}_1 \bar{V}_2) \quad \text{---(13)}$$

(16), (17), (18) 式の右辺から、 $\alpha_1 = \alpha_2$  かつ  $\beta_1 = \beta_2$  の場合、換言すれば成分 A, B の透過光が波長依存性を持たない場合を除いて相関係数  $\rho$  は各成分の懸集液中の濃度およびバルク中の濃度の影響を受ける。即ち、各成分が全て単独で存在するときは、照射光路中に各成分がそれぞれ存在する事象は独立であり、それらの共分散値はそれぞれの標準偏差の積より小さくなり、したがって、相関係数は 1 以下である。一方、各成分 A, B が完全に懸集すれば、透過光の変動はそれぞれの成分で時間的に同期し、しかも個々の懸集体の各成分の組成比がほぼ一定となるので相関係数は 1 となる。したがって、

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 \end{pmatrix}$$

を対角優位型にとることによって、相関係数を懸集時に 1、非懸集時に 0 に近い値とすることができる。

次に未懸集溶解性成分吸光度の計算式(14)につい

$$= V_{1,000} / \bar{V}^2$$

$$= (V_{1,000} / \bar{V})^2 \quad \text{---(13)}$$

$$\sqrt{\overline{\widetilde{E}^2}} = V_{1,000} / \bar{V} \quad \text{---(14)}$$

$$\overline{\widetilde{E}_1 \cdot \widetilde{E}_2} = \overline{\widetilde{V}_1 \cdot \widetilde{V}_2} / (\bar{V}_1 \cdot \bar{V}_2) \quad \text{---(15)}$$

なる関係が得られる。

そこで、(10), (11), (12) 式に (14), (15) 式を代入する。

$$(V_{1,000} / \bar{V})^2 = \alpha_1^2 (\overline{\widetilde{C}_A} + \overline{\widetilde{C}_B}) + \beta_1^2 (\overline{\widetilde{C}_A} + \overline{\widetilde{C}_B})$$

$$+ 2\alpha_1 \beta_1 \sqrt{\overline{\widetilde{C}_A} \cdot \overline{\widetilde{C}_B}} \quad \text{---(16)}$$

$$(V_{2,000} / \bar{V})^2 = \alpha_2^2 (\overline{\widetilde{C}_A} + \overline{\widetilde{C}_B}) + \beta_2^2 (\overline{\widetilde{C}_A} + \overline{\widetilde{C}_B})$$

$$+ 2\alpha_2 \beta_2 \sqrt{\overline{\widetilde{C}_A} \cdot \overline{\widetilde{C}_B}} \quad \text{---(17)}$$

$$\overline{\widetilde{V}_1 \cdot \widetilde{V}_2} / (\bar{V}_1 \cdot \bar{V}_2) = \alpha_1 \alpha_2 (\overline{\widetilde{C}_A} + \overline{\widetilde{C}_B}) + \beta_1 \beta_2 (\overline{\widetilde{C}_A} + \overline{\widetilde{C}_B})$$

$$+ (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1) \sqrt{\overline{\widetilde{C}_A} \cdot \overline{\widetilde{C}_B}} \quad \text{---(18)}$$

$$\rho = \overline{\widetilde{E}_1 \cdot \widetilde{E}_2} / \sqrt{\overline{\widetilde{E}_1^2} \cdot \overline{\widetilde{E}_2^2}}$$

で説明する。前述の二つの波長  $\lambda_1$  と  $\lambda_2$  をそれぞれ懸濁性成分のみを吸収する波長、懸濁性成分と溶解性成分の両方を吸収する波長として選択するものとする。ところで、フローセル中を通過する懸濁粒子の個数は Poisson 分布に従って変動することが一般に知られている。したがって、懸濁質の個数濃度を  $C$ 、個数を  $n$  として

$$C = kn \quad (k \text{ は定数}) \quad \text{---(19)}$$

とし、個数濃度  $C$  の変動の標準偏差  $C_s$  とすると、

$$C_s = k \sigma \quad \text{---(20)}$$

$$C_s = k \sigma^{1/2} = k \nu^{1/2} \quad \text{---(21)}$$

但し、 $\sigma$  : フローセル中の懸濁質の個数の分散

$\nu$  : フローセル中の懸濁質の平均個数

$C_s$  : 個数濃度の平均値

(21), (22) より

$$C_s / C_s = \nu^{-1/2} \quad \text{---(22)}$$

が成立する。吸光度と濃度との間には比例関係があるので

$$E_s / \bar{E} = \nu^{-1/2} \quad \text{---(23)}$$

となる。

ここで波長 $\lambda_1$ で計測される懸濁質の個数濃度 $r_{11}$ は

$$r_{11} = r_{111} + r_{112} \quad (25)$$

但し、

$r_{111}$ : 懸濁質と溶解性成分のヘテロ

凝集体の個数濃度

$r_{112}$ : 溶解性成分のみで形成する凝

集体の個数濃度

$r_{11}$ : 波長 $\lambda_1$ で計測される凝集体

の個数濃度

と表わされる。また、波長 $\lambda_1$ と波長 $\lambda_2$ で計測される懸濁質の個数濃度は、懸濁性成分と溶解性成分のヘテロ凝集が完全に終了していれば一致するから、

$$r_{11} = r_{12} \quad (26)$$

であり、(25)式は次式に書き換えることができる。

$$r_{12} = r_{11} + r_{112} \quad (27)$$

ここで、成分21と22の吸収(散乱)断面積が等しいと仮定すると、(24)式の関係から(27)式を吸光度で表現でき、次式のようになる。

$$E_{r,12} = \sqrt{1 - r_{112}^2} \cdot E_{r,11} \quad (35)$$

が得られる。一方波長 $\lambda_1$ で計測される吸光度の平均値 $\overline{E}_{r,11}$ は次式で表わされる。

$$\overline{E}_{r,11} = \overline{E}_{r,111} + \overline{E}_{r,112} \quad (36)$$

ここで(28)式の右辺第2項は、(35)式の関係から次式で表わされる。

$$\begin{aligned} (\overline{E}_{r,12}/E_{r,12})^2 &= (\overline{E}_{r,11}/E_{r,11})^2 \\ &+ ((\overline{E}_{r,11} - \overline{E}_{r,111})/E_{r,11} \cdot \sqrt{1 - r_{112}^2})^2 \quad (37) \end{aligned}$$

また、(26)式の関係から

$$\overline{E}_{r,12}/E_{r,12} = \overline{E}_{r,11}/E_{r,11} \quad (38)$$

故に

$$\overline{E}_{r,11} = \overline{E}_{r,11} \cdot E_{r,12}/E_{r,11} \quad (39)$$

さらに、(33)式より

$$\overline{E}_{r,11} = r_{112} \cdot \overline{E}_{r,11} \cdot E_{r,12}/E_{r,11} \quad (40)$$

したがって、(37)式は次式に示すことができる。

$$\begin{aligned} (\overline{E}_{r,12}/E_{r,12})^2 &= (\overline{E}_{r,11}/E_{r,11})^2 \\ &+ ((\overline{E}_{r,11} - r_{112} \cdot \overline{E}_{r,11} \cdot E_{r,12}/E_{r,11})/E_{r,11} \cdot \sqrt{1 - r_{112}^2})^2 \quad (41) \end{aligned}$$

(41)式は $\overline{E}_{r,11}$ (波長 $\lambda_1$ で計測される凝集体の吸光度の平均値)を除く他の変数は全て計測可能な統計量であるから、 $\overline{E}_{r,11}$ を未知数とする2次方程式

$$(\overline{E}_{r,12}/E_{r,12})^2 = (\overline{E}_{r,11}/E_{r,11})^2 + (\overline{E}_{r,11}/E_{r,11})^2 \quad (42)$$

ところで、波長 $\lambda_1$ と波長 $\lambda_2$ の吸光度の相関係数 $r_{12}$ は次式で表わされる。

$$r_{12} = \overline{E}_{r,11} \cdot \overline{E}_{r,12} / E_{r,11} \cdot E_{r,12} \quad (29)$$

ここで共分散 $\overline{E}_{r,11} \cdot \overline{E}_{r,12}$ は次のように表わされる。

$$\overline{E}_{r,11} \cdot \overline{E}_{r,12} = \overline{E}_{r,11} \cdot (\overline{E}_{r,111} + \overline{E}_{r,112}) = \overline{E}_{r,11} \cdot \overline{E}_{r,11} \quad (30)$$

( $E_{r,11}$ と $E_{r,12}$ は互いに独立事象)

故に(29)式は次式となる。

$$r_{12} = \overline{E}_{r,11} \cdot \overline{E}_{r,12} / (E_{r,11} \cdot E_{r,12}) \quad (31)$$

また、 $E_{r,11}$ と $E_{r,12}$ は互いに従属変数であるから、これらの相関係数は1となり次式が得られる。

$$\overline{E}_{r,11} \cdot \overline{E}_{r,12} / (E_{r,11} \cdot E_{r,12}) = 1 \quad (32)$$

(31)式と(32)式より

$$E_{r,12} = r_{12} \cdot E_{r,11} \quad (33)$$

また、波長 $\lambda_2$ で計測される吸光度の分散 $E_{r,12}^2$ は次式で表わされる。

$$E_{r,12}^2 = E_{r,11}^2 + E_{r,112}^2 \quad (34)$$

(33)式を代入して

式とみるることができる。(41)式の解(負の解は物理的意味を持たないので無視する)は、

$$\overline{E}_{r,11} = \overline{E}_{r,11} \cdot E_{r,12} / (r_{12} \cdot E_{r,11}) \quad (42)$$

となる。一方、波長 $\lambda_2$ で計測される吸光度の平均値 $\overline{E}_{r,12}$ は次式で表わされるから

$$\overline{E}_{r,12} = \overline{E}_{r,11} + \overline{E}_{r,112} \quad (43)$$

未溶解溶解性成分の吸光度は

$$\overline{E}_{r,112} = \overline{E}_{r,12} - \overline{E}_{r,11} \cdot E_{r,12} / (r_{12} \cdot E_{r,11}) \quad (44)$$

で与えられる。

但し、溶解性成分のみで形成する凝集体が存在し得ない場合は(28)式は

$$(\overline{E}_{r,12}/E_{r,12})^2 = (\overline{E}_{r,11}/E_{r,11})^2 \quad (45)$$

となり

$$\overline{E}_{r,11} = \overline{E}_{r,11} \cdot E_{r,12} / E_{r,11} \quad (46)$$

故に

$$\overline{E}_{r,112} = \overline{E}_{r,12} - \overline{E}_{r,11} \cdot E_{r,12} / E_{r,11} \quad (47)$$

が得られる。この式は2波長の吸光度の相関係数が1、即ち二つの波長それぞれで計測される凝集体が完全に同一であると仮定した場合の式と一致する。したがって、(44)式(前述の(11)式)は厳密

解として妥当であると言える。

このようにして決定された未溶解性成分の吸光度  $E_0$ 、溶解剤注入前の初期溶解性成分の吸光度を  $\bar{E}_0$  とし、溶解反応による溶解性成分の除去率  $P$  を次式を用いて計算することができる。

$$P = 100 \times E_0 / \bar{E}_0 \quad (48)$$

続いて以下に本発明の方法が適用される装置とその作用について述べる。

第1図は装置の光学系を示した模式図である。第1図において、X: ランプ1から出る照射光2をリフレクタ3で集光しコリメータ4に導き、さらにスリット5で所定の断面形状に整形して薄層石英膜フローセル6中を矢印Pの方向に流れる試料液7に照射する。その透過光8をスリット5と全く等しいもう一つのスリット9を通してハーフミラ-10に入射する。ハーフミラ-10によって2方向に分岐した光をそれぞれ透過波長帯域の異なる干渉フィルタ-11,12を介してフォトダイオード13,14に入射し、負荷抵抗15,16の両端から電圧信号  $V_1, V_2$  として出力することができる。

長の透過光信号  $V_1, V_2$  の処理回路ブロック図である。第3図において、プログラマブルゲインアンプ (PGA) およびローパスフィルタ- (LPF) で構成されるアナログ信号処理回路31、サンプルホールド回路 (S/H)、マルチプレクサ- (MUX)、A/Dコンバータおよび高速シーケンサで構成される高速A/D変換部32、バッファメモリ、インターフェイス、メインメモリおよびCPUで構成されるデジタル信号処理部33、さらにCRT、プリンター、キーボードなどマンマシンインターフェイス34により全体を構成してある。アナログ信号処理回路31は入力電圧信号  $V_1, V_2$  に増幅とノイズ除去を施して  $V_1, V_2$  として出力し、高速A/D変換部32によりデジタル信号に変換した後デジタル信号処理部33によって演算処理され、その結果をCRTやプリンターに表示する。また、演算に必要な種々のパラメータの入力やシステム全体の操作はキーボードからCPUを介して行なうようになっている。

デジタル処理の過程をさらに詳しく説明する。

第1図の装置では観測すべき波長を干渉フィルタ-11,12により得ているために、波長選択の自由度が制約されるという欠点はあるものの、光学系とここでは図示していない信号処理回路が単純であるなどの長所をもっている。

第2図は受光系に分光器21を用いた装置の光学系を示した模式図であり、第1図と共通部分を一符号で表わしてある。第2図では第1図のハーフミラ-10の代わりに集光レンズ20を用いて透過光8を分光器21に入射させ、分光器21の出射口22で得られる透過光8のスペクトル23をフォトダイオードアレイ24で受光し光電変換するものである。

第2図の装置は分光器21の波長校正やフォトダイオードアレイ24の図示していないドライバ回路など、第1図の光学系に比べて煩雑な面が多いが、透過光8がスペクトル23として観測されるため波長選択が容易に可能であるという利点を有する。

次に第1図の装置を例として以降の信号処理回路について説明する。

第3図は第1図の光学系で得られる異なる2波

$V_1, V_2$  はそれぞれ同時にサンプリング時間  $T$  の間A/D変換され、 $N$ 個の離散データとしてバッファメモリに記憶される。CPUはデータサンプリング終了後直ちにデータを読み込み次の演算を行なう。

$$\bar{x}_i = (\sum_{j=1}^N x_{ij}) / N \quad (49)$$

$$x_{1, \dots} = (\sum_{j=1}^N x_{ij}^2) / N - \bar{x}_i^2 \quad (50)$$

$$\overline{x_{11} x_{21}} = \sum_{j=1}^N (x_{1j} - \bar{x}_{11})(x_{2j} - \bar{x}_{21}) / N \quad (51)$$

さらに、 $M$ 回のサンプリング終了後、それぞれの平均値を計算し、相関係数  $\rho$  を計算する。

$$\bar{X} = (\sum_{i=1}^M \bar{x}_i) / M = \bar{V} \quad (52)$$

$$X_{1, \dots} = (\sum_{i=1}^M x_{1, \dots}) / M = V_{1, \dots} \quad (53)$$

$$\overline{X_1 X_2} = \sum_{i=1}^M \overline{x_{11} x_{21}} / M = \overline{V_1 V_2} \quad (54)$$

$$\rho = \overline{X_1 X_2} / (X_{1, \dots} X_{2, \dots}) \quad (55)$$

このようにして相関係数  $\rho$  を計算し、CRT、

プリンタにグラフまたはデータとして出力することができる。また計算の過程で導かれる  $\overline{V_1}, \overline{V_2}, V_{1,000}/\overline{V_1}$  および  $V_{2,000}/\overline{V_2}$  の値は、先に従来の方法について述べた精度ゆらぎ計測法により求められる変動係数と同一であり、凝集体の平均粒径を計算することができる。

また、2波長の透過光信号をそれぞれ対数変換することにより、吸光度レベルで統計的演算を行うことができる。具体的には第3図のアナログ信号処理回路31の前段に、第4図に示すような対数変換回路を付加することによって実現される。第4図において  $v_1, v_2$  はそれぞれ波長  $\lambda_1$  と波長  $\lambda_2$  のフローセル透過信号、 $v_{1,000}, v_{2,000}$  はそれぞれの波長の光源からの直接の光量モニター信号、 $v_{0.011}, v_{0.012}$  は対数変換出力信号および  $K_1, K_2$  はスケールファクター信号であり簡単化するため1とする。光量モニター信号と透過光信号の比を対数変換することによって、光源のそれぞれの波長の光量変動の影響を除去することができる。測定液の吸光度は清浄水を流したときの対

数変換出力信号を記憶しておき、次式により計算することができる。

$$B_i = \lg \frac{v_{1,000}}{v_1} - \lg \frac{v_{2,000}}{v_2} = \lg \frac{v_2}{v_1} \quad (56)$$

但し、 $i=1$  or  $2$ 、波長  $\lambda_1, \lambda_2$  に対応

(49) 式は前述の(10)式、(11)式と同等である。

このように、対数変換すれば(12)式のような近似を用いる必要がない。(49)~(55)式に示した計算で、変数  $x$ 、 $y$  に吸光度の値を用いることにより、理論的に厳密な統計的諸量を決定することができる。また吸光度を変数とすることによって、先に述べた溶解性成分のバルク吸光度  $B$ 、やその除去率  $P$  を(44)式、(48)式により計算できることになる。

一方、相関係数  $\rho$  のみの出力を得たい場合は、光電変換された透過光信号を交差結合によって直流成分を除去し、平均値をゼロとすればその後の処理は容易であり、(19)式によりそれぞれの実効値と両信号の積から相関係数  $\rho$  を計算することができるので、簡単なアナログ回路のみで装置の構

成が可能となる。その回路ブロック図を第4図に示す。第4図において、光電変換信号  $v_1, v_2$  はハイパスフィルタ (HPF) 41, 42により直流成分を除去し、増幅器 (AMP) 43, 44で適宜な振幅に増幅する。このとき、それぞれの増幅率は相関係数  $\rho$  の値に対しては何ら影響を及ぼすことはない。したがって、増幅率は十分なSN比の得られる程度に調整すればよい。かくして得られたそれぞれの交流信号はLPF 45, 46によって不用な高周波ノイズを除去した後、 $V_1, V_2$  としてRMS-Dコンバータ47, 48に入力し、次の演算によりそれぞれの実効値に変換する。

$$V_{1,000} = \sqrt{(1/T) \int V_1^2 dt} \quad (57)$$

( $i=1$  or  $2$ )

また、 $V_1, V_2$  は乗算器49と積分器50によって次の演算を施し、共分散値に変換することができる。

$$\overline{V_1 V_2} = (1/T) \int \widetilde{V_1} \widetilde{V_2} dt \quad (58)$$

以上のようにして得られたそれぞれの実効値

$V_{1,000}, V_{2,000}$  およびそれらの共分散値  $V_1, V_2$  は乗算器51と割算器52に入力し、次式により相関係数  $\rho$  として出力される。

$$\rho = \overline{V_1 V_2} / (V_{1,000} V_{2,000}) \quad (59)$$

次に既に述べた第1図および第3図の回路構成を有する装置を用いて、実際に凝集反応を測定した例について述べる。実験条件は2 Lの攪拌槽に50 ppmのカオリン懸濁液を調整し、強攪拌状態で凝集剤の硫酸アルミニウム3 ppmを添加した。 $\rho$  は凝集剤添加後に1となるように予め水酸化ナトリウム溶液をカオリン懸濁液に添加しておき、攪拌強度は攪拌翼の回転数を変えることによって第1図に示す試料液1を調整した。試料液1のフローセル8への導入は図示していないポンプを用いて行ない、実験中の流量を一定に保った。測定波長は前述の  $(\alpha_1, \beta_1), (\alpha_2, \beta_2)$  を対角優位型とするため、255 nm および 830 nm とした。255 nm では水酸化ナトリウム (硫酸アルミニウムの加水分解物) の吸収が大きく、830 nm ではカオリンの吸収が大きい。

得られた結果を第6図に示す。第6図は2波長の透過光信号の相関係数 $\rho$ と変動係数 $(V_{rms}/\bar{V})$ を経過時間に対してプロットした線図であり、曲線イは相関係数 $\rho$ を、曲線ロは波長830nmにおける変動係数 $(V_{rms}/\bar{V})$ を変わしている。なお第6図には経過時間に対して薬液添加時からの攪拌機の回転数の変化を併記してある。

前述したように、変動係数は従来の強度ゆらぎ法で測定されるものと同一であり、薬液の平均径の指標となるものであって、曲線ロからわかるように、攪拌速度を300rpmおよび200rpmの高速攪拌状態から50rpmおよび20rpmの低速攪拌状態とすることにより、急激に薬液の平均径が大きくなる。一方相関係数は本発明によって薬液反応の進行の度合を示すものであり、薬液が充満すれば1に近い値となる。曲線イから、カオリンと薬液の結合は薬液添加直後から急速に進み、十分な高速攪拌によって殆ど薬液が充満することがわかる。したがって、低速攪拌状態における薬液の成長は微小な薬液体（マイクロフロック）同士

比較後の上澄み（□印）、12μmメンブランフィルター濾過法（△印）、53μmガラスフィルター濾過法（○印）の値との比較線図である。第8図からわかるように、本発明の方法が他の方法とよい相関を示しており、特に30分沈殿による方法とは値がよく一致している。

以上述べてきたように本発明によれば、2成分系の懸濁液の薬液過程を薬液の進行という観点からこれを計測することが可能となり、同時に薬液体の大きさも測定することができるものである。さらに、本発明では例えば第2図に示した如く、同時に多波長について観測を行なえるようにすることにより、2成分系に限ることなく多成分系の懸濁液の薬液過程をモニターすることは容易に考えられる。

本発明による装置と検出方法を用いて、例えば浄水処理における薬液プロセスを薬液注入または攪拌制御することによって、トリハロメタンの前駆物質である生物代謝有機物や粘土などの副産物の除去を確実に効率よく行なうことに大きな期

の衝突と合一に起因するものであると推測される。

次に溶解性成分の薬液による除去率を本発明の原理に基づき測定した例について述べる。この実験は基本的に前述の実施例と同じであり、試料液としてカオリンと泥炭地着色水の種々の濃度の混合水を用い、薬液剤に硫酸アルミニウムを用いて薬液処理を行ったものである。

第7図はカオリン濃度5mg/l、色度(260nm吸光度)0.2の薬液剤注入率の変化による色度成分の除去率の変化を示す線図である。第7図には本発明の方法による計算値（○印）の他に、比較のために30分沈殿後の上澄み（△印）、12μmメンブランフィルター濾過法（□印）、および53μmガラスフィルター濾過法（▽印）による除去率の測定値もプロットしてある。第7図から本発明の方法による計算値は、他の方法と同様の傾向を示し、アルミニウム濃度の増加とともに除去率が向上することがわかる。

第8図は種々の条件における本発明による色度成分の除去率の値と、上述の他の方法による30分

沈殿による値とを比較したものである。

#### （発明の効果）

従来、複数成分を含む懸濁液の薬液過程に関しては検出方法がなく、その有効な情報が得られていなかったが、本発明によれば実施例で述べたように、光透過率スペクトルの異なる複数の被薬液成分を含む液体に対し、二つ以上の波長を有する光を照射し、それぞれの波長について透過光を受光、光電変換して電気信号を得、これら複数成分のそれぞれの異なる信号間の相関係数を出力させることにより、経過時間とともに液体の薬液状態の進行過程が簡便で迅速に検出されるようになった。相関係数は各信号の平均値に左右されないから、従来の光学的測定器では問題となっているセルの汚染や光源の光強度の変動による測定誤差は原理的に生じない。さらに相関係数の計算過程で得られる種々の統計量、例えば平均値、標準偏差、変動係数などのうち、特に変動係数はそのまま平均粒径の指標となり得るので、本発明では多成分の薬液過程を成分間の集塊の状況と、生成した凝

液体の大きさの二つの観点から同時に追跡することが可能となるという優れた利点を持っている。また、本発明によれば、凝集による有機色度成分の除去率をリアルタイムで計算することができるため、上述の相関係数や変動係数とともに制御指標とし、迅速な薬液注入制御または攪拌制御を行うことが可能となる。

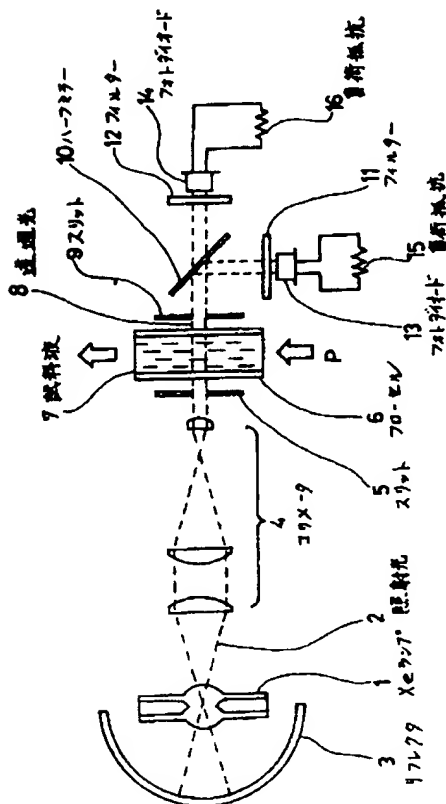
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の装置の光学系の一例を示した模式図、第2図は第1図とは異なる光学系の例を示した模式図、第3図は第1図の光学系で得られる2波長の透過信号の処理回路ブロック図、第4図は透過光信号を吸光度とするための対数変換回路ブロック図、第5図は出力として相関係数を得る回路ブロック図、第6図は第1図および第3図の回路構成を有する装置を用い、カオリン懸濁液の凝集反応を測定した結果の経過時間に対する相関係数と変動係数との関係を示す線図、第7図は凝集剤のアルミニウム濃度と色度成分除去率の関係を本発明の方法と他の方法との比較で示した線

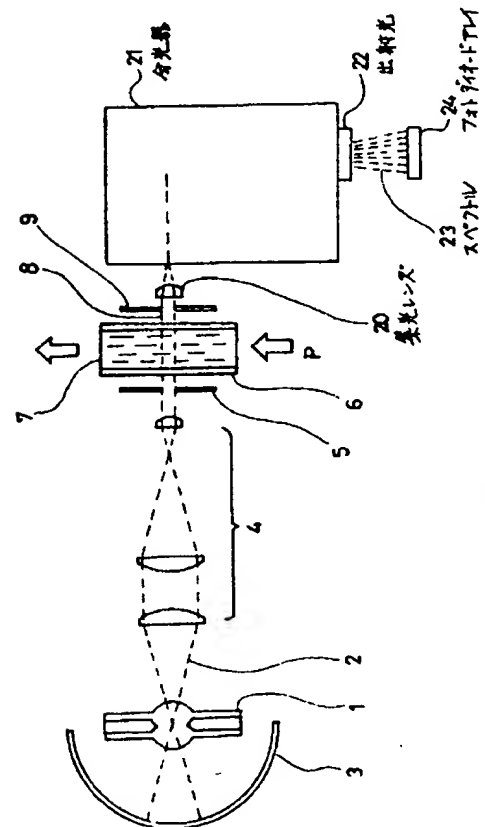
図、第8図は本発明による色度成分の除去率と他の方法による除去率との比較を示す線図である。

1: Xe ランプ、2: 照射光、3: リフレクタ、4: コリメータ、5, 9: スリット、6: フローセル、7: 試料液、8: 透過光、10: ハーフミラー、11, 12: 干渉フィルター、13, 14: フォトダイオード、15, 16: 負荷抵抗、20: 集光レンズ、21: 分光器、22: 出射口、23: スペクトル、24: フォトダイオードアレイ、31: アナログ信号処理回路、32: 高速A/D変換部、33: デジタル信号処理部、34: マンマシーンインターフェイス、41, 42: H P F、43, 44: A M P、45, 46: L P F、47, 48: R M S - D Cコンバータ、49, 51: 乗算器、50: 積分器、52: 計算器。

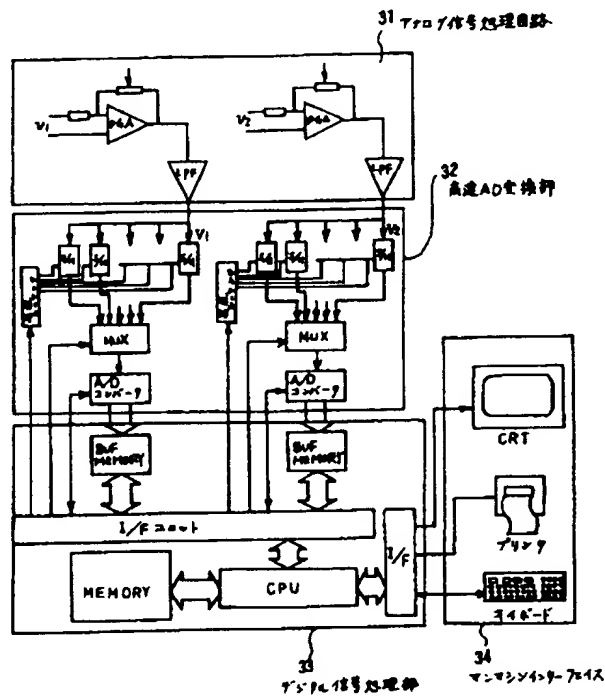
代理人弁護士 山口 隆



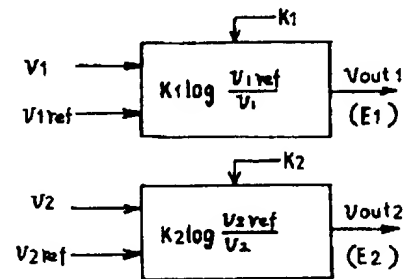
第1図



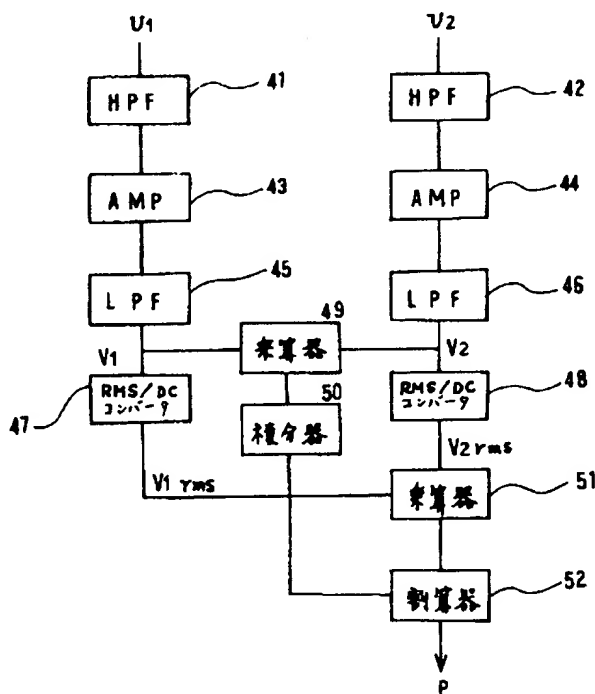
第2図



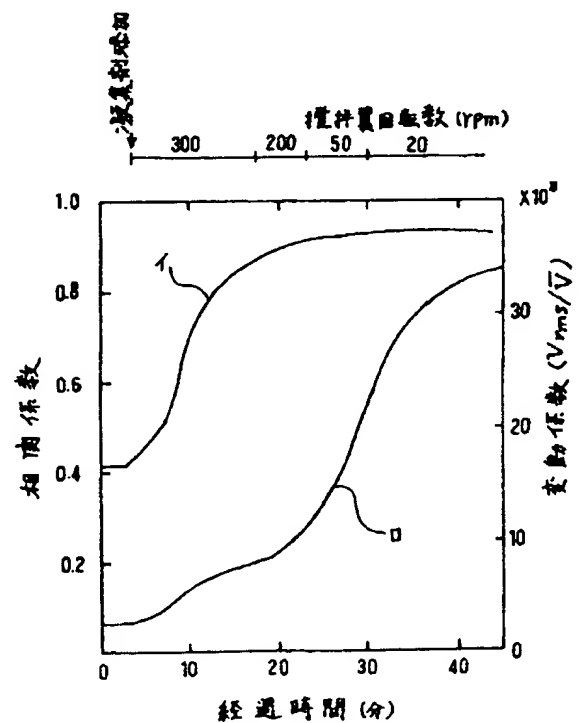
第3図



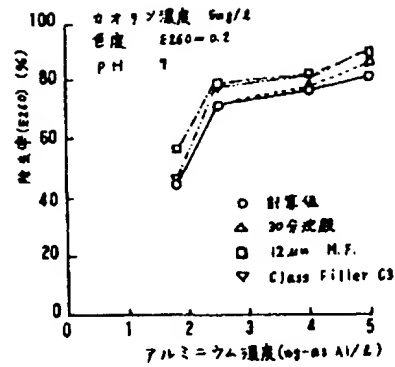
第4図



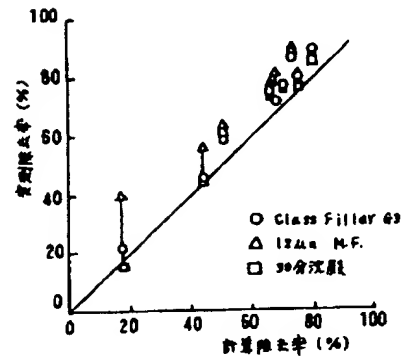
第5図



第6図



第 7 図



第 8 図

第 1 頁の続き

⑦発 明 者	財 津	靖 史	神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会 社内
⑦発 明 者	平 岡	睦 久	神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会 社内
⑦発 明 者	星 川	寛	神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会 社内
⑦発 明 者	伊 藤	晴 夫	神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会 社内